

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11183

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T E			
11/16	P U B			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-156597

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 390039734

株式会社サクラクレパス

大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号

(72) 発明者 藤沢 俊樹

大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号

株式会社サクラクレパス内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 スキンマーク用インキ組成物

(57) 【要約】

【目的】 皮膚に対する密着性に優れ、発汗による影響が少なく、レーザー光とは異なる色を有する新たなスキンマーク用インキ組成物を得ることを主な目的とする。

【構成】 1.

(1) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種を必須成分とする溶剤成分、(2) 溶剤成分に溶解する非赤色色素成分、および(3)  $\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂を主成分とする固着剤成分を含むスキンマーク用インキ組成物。

2. 溶剤成分が、炭素数2~3の脂肪族アルコールの少なくとも1種をさらに含有する上記項1に記載のスキンマーク用インキ組成物。

3. 溶剤成分に溶解する多価アルコールの少なくとも1種をさらに含有する上記項1に記載のスキンマーク用インキ組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種を必須成分とする溶剤成分、(2) 溶剤成分に溶解する非赤色色素成分、および(3)  $\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂を主成分とする固着剤成分を含むスキンマーク用インキ組成物。

【請求項2】 溶剤成分が、炭素数2～3の脂肪族アルコールの少なくとも1種を含有する請求項1に記載のスキンマーク用インキ組成物。

【請求項3】 溶剤成分に溶解する多価アルコールの少なくとも1種をさらに含有する請求項1または2に記載のスキンマーク用インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、スキンマーク用インキ組成物に関する。本明細書において、“部”とあるのは、“重量部”を意味する。

【従来技術とその問題点】悪性腫瘍などの放射線照射による治療に際しては、患者の所定治療位置に繰り返し正確に放射線を照射するために、皮膚に対するインキ(以下マーカーということがある)の塗布或いはシールの貼付によるマーキングが行なわれている。従来最も一般的に採用されているのは、皮膚に対する赤色マーカーの塗布である。しかしながら、この場合には、マーカーが、放射線照射の位置設定を行なうレーザー光の色(赤色)と同系統の色であるため、正確なマーキングが困難であるという難点がある。特公昭63-44788号公報は、「アルコール及び水を溶剤とし、グリセリン及び／又はプロピレングリコールを調整剤とし、セルロース誘導体、デキストリン及びアミロースの少なくとも1種を補助調整剤とし、低毒性の食用色素を添加したスキンマーク用インキ組成物」を開示している。しかしながら、このインキ組成物は、「外科手術時のマーキング、市場やスーパーマーケットにおける果物及び野菜などの表面に直接マーキングする用途に最適である」と記載されていることから容易に推察される様に、短期間のみの使用を目的としており、極めて容易に除去できるという性質を有している。従って、放射線照射による治療のための皮膚のマーキングには、適していない。シールの貼付を行なう場合には、発汗などにより剥がれやすいという欠点があり、また、最終的にはやはりマーカーによるマーキングを行なわなければならないという非常に煩雑な操作を必要とする。

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、皮膚に対する密着性に優れ、発汗による影響が少なく、レーザー光とは異なる色を有する新たなスキンマーク用インキ組成物を得ることを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を進めた結果、特定の

色素およびを配合したインキ組成物が、所期の目的を達成するものであることを見出した。即ち、本発明は、下記のスキンマーク用インキ組成物を提供する；

## 1.

(1) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種を必須成分とする溶剤成分、(2) 溶剤成分に溶解する非赤色色素成分、および(3)  $\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂を主成分とする固着剤成分を含むスキンマーク用インキ組成物。

2. 溶剤成分が、炭素数2～3の脂肪族アルコールの少なくとも1種をさらに含有する上記項1に記載のスキンマーク用インキ組成物。

3. 溶剤成分に溶解する多価アルコールの少なくとも1種をさらに含有する上記項1または2に記載のスキンマーク用インキ組成物。

本発明によるスキンマーク用インキ組成物において使用する色素は、以下の要件を備えている必要がある。

(イ) 単一または2種以上の混合状態で赤色以外の色相を示す。

(ロ) 溶剤成分としての酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種またはこれらと炭素数2～3の脂肪族アルコールとの混合物に溶解する。

(ハ) 放射線照射時に熱線を生じて、火傷の原因となる金属を含まない。

(ニ) 皮膚刺激性がないか或いは極めて低い。

この様な色素としては、下記の様なものが例示される。以下において、色素名は、カラーインデックス(C.

I.) により表示する。また、下記における(a)、

(b)および(c)なる分類は、それぞれ以下の意味を示す。

(a) …酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種にのみ溶解する。

(b) …酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種と炭素数2～3の脂肪族アルコールとの混合物に溶解する。

(c) …酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種と炭素数2～3の脂肪族アルコールのいずれにも溶解する。

A. 黒色系

(b) …Sol.Black 5, Sol.Black 7 など。

(c) …Sol.Black 3, Sol.Black 42, Sol.Black 50 など。

## B. 青色系

- (a) ...Sol. Blue 83, Sol. Blue 105, Sol. Blue 112 など。  
 (b) ...Sol. Blue 83 など。  
 (c) ...Sol. Blue 2, Sol. Blue 4, Sol. Blue 5, Sol. Blue 11, Sol. Blue 12, Sol. Blue 14, Sol. Blue 35, Sol. Blue 36, Sol. Blue 49, Sol. Blue 63, Sol. Blue 78, Basic Blue 7 など。

## C. 赤色系

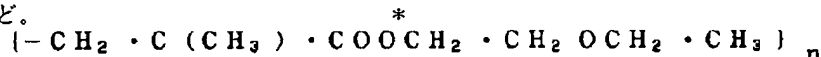
- (a) ...Sol. Red 18, Sol. Red 25 など。  
 (b) ...Sol. Red 30, Sol. Red 216 など。  
 (c) ...Sol. Red 1, Sol. Red 23, Sol. Red 27, Sol. Red 81 など。

## D. 黄色系

- (a) ...Sol. Yellow 114, Sol. Yellow 18, Sol. Yellow 4, Sol. Yellow 5 など。  
 (b) ...Sol. Yellow 95 など。  
 (c) ...Sol. Yellow 2, Sol. Yellow 6, Sol. Yellow 15, Sol. Yellow 16, Sol. Yellow 29, Sol. Yellow 30, Sol. Yellow 33, Sol. Yellow 44, Sol. Yellow 48, Sol. Yellow 56, Sol. Yellow 93, Sol. Yellow 151 など。

## E. オレンジ系

- (a) ...Sol. Orange 22, Sol. Red 188 など。  
 (c) ...Sol. Orange 1, Sol. Orange 2, Sol. Orange 14, Sol. Yellow 14 など。



上記式において、nは、特に限定されるものではないが、通常900～2500程度である。本発明インキ組成物には、必要に応じて、乾燥速度調整剤を配合することができる。この様な乾燥速度調整剤には、溶剤成分に溶解し、溶剤成分よりも遅乾性であり、皮膚に対する刺激性がないが或いは極めて少ないことが要求される。この様な乾燥速度調整剤としては、2価および3価のアルコールが挙げられ、より具体的には下記の様なものが例示される；プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオールなど。これらの乾燥速度調整剤としては、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、グリセリンなどがより好ましい。本発明によるスキンマーク用インキ組成物は、固着剤成分としてのβ-エトキシエチルメタクリル樹脂100部に対し、色素成分1～2000部程度（より好ましくは5～500部）程度および溶剤成分250～19600部程度（より好ましくは5～500部）程度の割合からなっている。色素成分の配合量が多すぎる場合には、インキ吸蔵部とペン先とを備えたマーカー容器にインキ組成物を収容して使用する際に、ペン先での目詰まりを生じ※50

## \* F. その他

- (c) ...Sol. Red 49, Sol. Red 82, Sol. Red 49（ピンク系）；Sol. Violet 3（バイオレット系）；Sol. Red 3（ブラウン系）など。

本発明において、赤色系の色素を使用する場合には、他の色の色素と併用して、色相を変化させる必要があることはいうまでもない。また、色素が溶剤成分としての酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種には溶解しない場合には、溶剤成分としてこれらの少なくとも1種と炭素数2～3の脂肪族アルコールとの混合物を使用する必要がある。本発明で使用する溶剤成分は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種またはこれらの少なくとも1種と炭素数2～3の脂肪族アルコールとの混合物である。炭素数2～3の脂肪族アルコールとしては、具体的にエチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどが例示される。これらのアルコールは、殺菌作用を有するので、好ましい。本発明で固着剤成分として、下記の構造単位を有するβ-エトキシエチルメタクリル樹脂を使用する。

## 【化1】

※やすいのに対し、少なすぎる場合には、発色性が低くなって、実用性に欠けることになる。溶剤成分の量が多すぎる場合には、皮膚に対してマーキングを行なう際に、にじみを生じたり、或いは皮膚に対する定着が不十分となるのに対し、少なすぎる場合には、インキ組成物の粘度が高まって、経時的安定性が低下する。使用に際しての容易さを考慮すると、インキ組成物の粘度は、50cps以下であることが好ましい。また、インキ組成物を構成する各材料の種類および配合割合などにより定まるその乾燥速度を調整する必要がある場合には、上記の乾燥速度調整剤を配合すれば良い。乾燥速度調整剤の配合量は、特に限定されないが、固着剤成分としてのβ-エトキシエチルメタクリル樹脂100部に対し、6000部（より好ましくは1500部）を超えない量である。乾燥速度調整剤の配合量が多すぎる場合には、皮膚に付与されたインキ組成物の乾燥が著しく遅くなり、マーキング部が不鮮明となったりする。乾燥速度調整剤の配合により、より具体的には、インキ組成物を容器に収容した場合のキャップオフ性を改善することができる。本発明によるスキンマーク用インキ組成物は、例えば、溶剤成分に攪拌下に固着剤成分を添加して溶解させ、さらに攪拌下に色素成分を添加して溶解させることにより、製造することができる。但し、インキ組成物の製造

5

方法は、この様な方法に限られるものではないことは、いうまでもない。本発明によるスキンマーク用インキ組成物を収容するマーカー容器は、特に限定されるものではないが、インキ吸蔵部とペン先（例えば繊維束チップ製）とを備えた形式とすることが好適である。但し、本発明によるスキンマーク用インキ組成物は、これ以外の形態で使用することも可能である。

【発明の効果】本発明によるスキンマーク用インキ組成物は、以下の様な効果を発揮する。

—マーキング後に皮膚に形成される膜は、密着性および伸展性に優れている。

—従って、入浴しても、強く擦らない限り、皮膚から脱落することはない。また、関節などの可動部分のマーキ

6

\*ングにも適している。

—マーキング後に皮膚に形成される膜は、皮膚呼吸、発汗などを妨げない。

—非赤色の濃い色相のインキなので、所定位置の識別が容易である。

—太陽光線をあまり通過させないので、マーキングは耐久性に優れている。

—放射線を照射した場合にも、熱線を発生させない。

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

#### 実施例1

下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用インキ組成物を調製した。

C.I.Sol.Black 3

(商標“スーダンプラックX60”、BASF AG 製) 230部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標“ダイアナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸エチル 3200部

#### 実施例2

※インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用※20

C.I.Sol.Blue 5 (商標“オイルブルー603”、

オリエント化学工業(株)製) 10部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標“ダイアナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸エチル 4500部

n-プロピルアルコール 770部

プロピレングリコール 80部

#### 実施例3

★インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、緑色のスキンマーク用★

C.I.Sol.Blue 63

(商標“セレスブルー603”、BAYER AG製) 10部

C.I.Sol.Yellow 56 (商標“オイルイエロー56”、

オリエント化学工業(株)製) 50部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標“ダイアナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸ブチル 550部

エチルアルコール 557部

#### 実施例4

☆インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用☆

C.I.Sol.Blue 2

(商標“ブルーベース643”、BASF AG 製) 50部

C.I.Sol.Red 18 (商標“オイルスカーレットTR-71”、

中央合成化学(株)製) 20部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標“ダイアナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸エチル 1500部

メチルイソブチルケトン 1000部

グリセリン 63部

#### 実施例5

◆インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用◆50

7

8

C.I.Sol.Black 5 (商標“スピリットブラックNo.850”、 住友化学工業(株)製)	450部
$\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂 (商標“ダイナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製)	100部
酢酸アミル	2400部
イソプロピルアルコール	5500部
プロピレングリコール	1400部

## 実施例6

\* インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用\*

C.I.Sol.Blue 14 (商標“オイルブルーBA”、 中央合成化学(株)製)	120部
$\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂 (商標“ダイナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製)	100部
酢酸メチル	284部
メチルイソエチルケトン	500部
イソプロピルアルコール	1333部

## 実施例7

※用インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、深緑色のスキンマーク※

C.I.Basic.Blue 7 (商標“オイルブルーNo.8”、 中央合成化学工業(株)製)	170部
C.I.Sol.Orange 22 (商標“オイルオレンジ22”、 オリエント化学工業(株)製)	80部
$\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂 (商標“ダイナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製)	100部
酢酸エチル	1007部
1,3-ブチレングリコール	214部

## 実施例8

★インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用★

C.I.Sol.Violet 7 (商標“バイオレットベース604”、BASF AG 製)	90部
$\beta$ -エトキシエチルメタクリル樹脂 (商標“ダイナールHR-836”、三菱レイヨン(株)製)	100部
酢酸エチル	2000部
エチルアルコール	3800部
n-プロピルアルコール	3000部

## 比較例1

☆インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用☆

C.I.Sol.Black 3 (商標“スーダンブラックX60”、BASF AG 製)	230部
アルキルフェノール樹脂 (商標“タマノール100S”、荒川化学工業(株)製)	100部
酢酸エチル	3200部

## 比較例2

◆インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用◆

C.I.Sol.Blue 5 (商標“オイルブルー603”、 オリエント化学工業(株)製)	10部
ニトロセルロース(商標“RS1/4”、 ダイセル化学工業(株)製)	100部
酢酸エチル	4550部
n-プロピルアルコール	770部



11

酢酸エチル

1, 3-ブチレングリコール

本比較例で使用したC.I.Sol.Orange 62 は、クロム錯塩を含むモノアゾ染料である。

比較例8

C.I.Sol.Violet 21

(商標“スピロンバイオレットRH”、

オリエント化学工業(株)製)

酢酸エチル

エチルアルコール

n-プロピルアルコール

本比較例で使用した色素は、金属錯塩を含むモノアゾ染料である。

参考例1

上記の各実施例および比較例で得られたスキンマーク用インキ組成物をインキ吸蔵部と繊維束チップ製ペン先とを備えた形式の容器に充填して、以下の各テストを行なった。

## (1) 付着性

被検者の腕部の皮膚にインキにより線状のマーク(幅約2mm×長さ約50mm)を描き、1日1回の入浴を行なった後、肉眼で観察してマーク部の変化を調べた。但し、入浴に際しては、マーク部を擦らない様に注意した。マーク部が認識できなくなるまでの日数を表1に示す。

※

12

1007部

214部

\* 下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用インキ組成物を調製した。

90部

2000部

3800部

3000部

## ※(2) インキのにじみ性

ポリプロピレンフィルムにインキにより線状のマーキングを行なった場合の線幅をRとし、被検者の腕部の皮膚にインキにより線状のマーキングを行なった場合の線幅をR'として、以下の基準により、インキのにじみ性を判断した。

I ..... 1.  $0 \leq R' / R \leq 1.5$ II ..... 1.  $1.5 < R' / R < 2.0$ III ..... 2.  $0 < R' / R$ 

## (3) 熱線発生の有無

インキを塗布したポリプロピレンフィルムにX線を照射して、熱線が発生するか否かを写真撮影したネガフィルムにより観察した。

【表1】

(8)

特開平7-11183

13	14
<u>付着性（日数）</u>	<u>インキのにじみ</u>
<u>熱線の発生</u>	
実施例	
1	10
I	なし
2	12
I	なし
3	12
I	なし
4	11
I	なし
5	13
I	なし
6	10
I	なし
7	10
I	なし
8	12
I	なし
比較例	
1	3
I	なし
2	3
I I	なし
3	2
I I	なし
4	4
I	なし
5	11
I	あり
6	10
I	あり
7	2
I I I	あり
8	1
I I I	あり

表1に示す結果から、本発明によるインキの優れた特性\* \*が明らかである。